

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁵ B32B 15/08, B44C 3/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/10562 (43) 国際公開日 1991年7月25日 (25. 07. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00009 (22) 国際出願日 1990年1月8日 (08. 01. 90) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本カーバイド工業株式会社 (NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目3番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 越智 桂 (OOHI, Katsura) [JP/JP] 大西泰明 (OONISHI, Yasuaki) [JP/JP] 金泉和久 (KINSEN, Kazuhisa) [JP/JP] 〒937 富山県魚津市青島571-1 Toyama, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許)*, FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title: LAMINATED RESIN FILM HAVING METALLIC APPEARANCE (54) 発明の名称 金属様外観を有する積層樹脂フィルム <div data-bbox="597 1449 1088 1648" data-label="Image"> </div> (57) Abstract This invention provides a laminated resin film having a metallic appearance especially useful as a marking film, characterized by comprising (a): a polyvinyl chloride resin film having a total light transmittance of at least 30 % and a tensile strength of at most 2 kg/cm ² at an elongation of 5 %, (b): a thin polyurethane resin layer laminated on one surface of said film and having a total light transmittance of at least 30 % and a tensile strength of 50 to 550 kg/cm ² at an elongation of 100 %, and (c): a metallic layer deposited on said polyurethane resin layer and having a thickness of 50 to 2000 Å.		

* 進んで通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である

(57) 要約

- (a) 全光線透過率が少なくとも30%であり且つ5%伸長時の引張強度が2 kg/cm以下であるポリ塩化ビニル系樹脂フィルムと、
- (b) 該フィルムの一面に積層された、全光線透過率が少なくとも30%であり且つ100%伸長時の引張強度が50~550 kg/cm²の範囲内にある薄いポリウレタン系樹脂層と、
- (c) 該ポリウレタン系樹脂層上に被着形成された厚さが50~2000 Åの範囲内にある金属層。

からなることを特徴とする金属様外観を有する積層樹脂フィルムであり、特にマーキングフィルムとして有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明 細 書

金属様外観を有する積層樹脂フィルム

技術分野

本発明は金属様外観を有する積層樹脂フィルムに関し、さらに詳しくは、接着剤もしくは粘着剤を介して又は熱ラミネート等の手段により、
5 任意の基体に貼着することによつて、該基体に金属調の美麗な装飾を施すことのできる金属様外観を有する積層樹脂フィルムに関する。

背景技術

従来、金属様外観を有する樹脂フィルム（以下、金属調フィルムということがある）としては、例えば、ポリエステル系フィルム、アクリル系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム等の樹脂フィルムの一面に蒸着、
10 スパッタリング等の方法により薄い金属層を被着形成したものが知られており、主として装飾用途等に用いられている。

樹脂フィルムとしてポリエステル樹脂フィルムを用いて作成した金属調フィルムの場合、金属層とポリエステルフィルムとの密着性は一般的に比較的良好であるが、ポリエステル樹脂は、それ自体が耐候性に乏しいために外装用途には適さず、また、ポリエステル樹脂フィルムは非常に硬いために曲面追随性に乏しく、曲面に貼着することができないという欠点もある。

20 また、アクリル樹脂フィルムを用いて作成した金属調フィルムの場合には、アクリル樹脂の特性として、耐溶剤性を向上させると柔軟性が低下する傾向にあるため、印刷適性（耐溶剤性）に優れ且つ柔軟性にも優れた金属調フィルムを得ることはできない。

さらに、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムを用いて作成した外装用金属

調フィルムにおいては、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムの配合を種々調整して改質するにより、該フィルムに耐候性、柔軟性、耐溶剤性を付与することができるが、この場合は、一般に金属層との密着が得られにくく、そのため、特に屋外使用において、金属層の剥がれが発生する等の問題がある。しかも屋外使用において、ポリ塩化ビニル系樹脂の劣化に起因して発生する塩酸により、金属層が腐食・劣化することがあり、そのため耐候性のよい外装用金属調フィルムが得られていないというのが現状である。

一方、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムを用いた場合の上記欠点を解決するための試みもいくつかなされている。

例えば、特開昭58-42627号公報には、ポリ塩化ビニル樹脂製品の表面に、エネルギー線照射により硬化するカチオン重合性樹脂組成物の硬化被膜層を設け、該被膜層の表面に金属蒸着を施すことからなるポリ塩化ビニル樹脂製品の金属蒸着方法が開示されている。また、特開昭51-140965号公報には、アミノアルキルアルコキシシランとフィルム形成性樹脂を含む金属真空蒸着用プライマー組成物が開示されている。

しかしながら、上記提案の方法及び組成物は、何れも屋外使用を目的としたものでないため耐候性についての考慮は全くなされていない。また、印刷適性についての考慮も全くなされていないため、上記提案に従って作成した外装用金属調フィルムは、その表面樹脂層にインク・クリアー等を印刷し、次いでそれを乾燥する場合、金属層に微細なクラックが発生するという欠点がある。これは、乾燥のために加熱した際に樹脂層の熱等による変形に金属層が追随しきれないために発生すると推定さ

れる。

また、表面樹脂層と金属層との間に中間結合層が介在せしめた外装用金属調フィルムを製造する場合、特に表面樹脂層として柔軟な樹脂を用いる場合には、中間結合層又は金属層を被着する過程において、表面樹脂層等に張力や熱が加わつたり溶剤が付着したりして表面樹脂層に伸びや変形が生じ、その結果、金属層に亀裂が生じたり、時には表面樹脂層が破れてしまうこともあり、それ故に安定して外装用金属調フィルムを製造することが困難であるという問題もある。

かくして、本発明の目的は、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムと金属層との結合性に優れており、且つ金属層の腐食、劣化がなく、外装用として用いた場合にも十分な耐候性を示し、曲面貼着可能な柔軟性を有し、しかも耐溶剤性、耐温水性、耐薬品性等の性能にも優れており、種々美麗な印刷が可能なポリ塩化ビニル系樹脂フィルムをベースとする金属調フィルムを提供することである。

発明の開示

本発明は、

(a) 全光線透過率が少なくとも30%であり且つ5%伸長時の引張強度が2 kg/cm以下であるポリ塩化ビニル系樹脂フィルムと、

(b) 該フィルムの一面に積層された、全光線透過率が少なくとも30%であり且つ100%伸長時の引張強度が50～550 kg/cm²の範囲内にある薄いポリウレタン系樹脂層と、

(c) 該ポリウレタン系樹脂層上に被着形成された厚さが50～2000 Åの範囲内にある金属層

からなることを特徴とする金属様外観を有する積層樹脂フィルムを提供

するものである。

本発明はさらに、上記積層樹脂フィルムの金属層上に

(d) アクリル系樹脂層

を設けたことを特徴とする金属様外観を有する積層樹脂フィルムを提供
5 するものである。

以下、本発明の積層樹脂フィルムについてさらに詳細に説明する。

ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a) :

本発明の積層樹脂フィルムのベースとなり且つ装飾用として基体に貼
着する場合には表面樹脂層となるポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a)
10 は、後述するポリウレタン系樹脂層 (b) を介して被着される金属層の
金属光沢感を透過して見うるだけの透明度を有していなければならず、
可視光全光線透過率が少なくとも30%、好ましくは40%以上、さら
に好ましくは50%以上のものである。

また、該ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a) は、不規則な表面形状
15 を有する基体表面に貼着したときにも、その表面に追随することができ
るだけの柔軟性を有していることが望ましく、従つて、該樹脂フィルム
(a) は、5%伸長時の引張強度が2 kg/cm以下、好ましくは1.9 ~
0.2 kg/cm、より一層好ましくは1.8 ~ 0.4 kg/cmの範囲内にある
べきである。

20 さらに、該ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a) の厚さは厳密に制限
されるものではなく、本発明の積層樹脂フィルムの用途等に応じて変え
ることができるが、一般には20 ~ 200 ミクロン、好ましくは25 ~
170 ミクロン、さらに好ましくは30 ~ 150 ミクロンの範囲内の厚
さを有するのが好都合である。

以上に述べた如き特性をもつ樹脂フィルム（a）を形成するために使用されるポリ塩化ビニル系樹脂には、重合体が一般に約300～約3000、好ましくは約350～約2500、より好ましくは約400～約2000の範囲内にある塩化ビニルの単独重合体又は塩化ビニルを主体としこれに共重合可能な他の単量体を共重合することにより得られる共重合体に、上記の物性を満足するように適宜可塑剤、他の改質用樹脂等を配合したものが包含される。

塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどの如きオレフィン系単量体；たとえばブタジエン、クロルブタジエン、ペンタジエンなどの如きジエンとビニルアセチレン誘導体；たとえばフッ化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどの如きハロゲン化ビニル単量体；たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリレートなどの如き（メタ）アクリル酸エステル単量体；たとえば酢酸ビニル、クロル酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどの如きビニルエステル単量体；たとえばメチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アリルビニルエーテルなどの如きビニルエーテル単量体；スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルスチレン、クロルスチレン、ビニルフェノールなどが挙げられ、これはそれぞれ単独で使用する事ができ、或いは2種以上併用してもよい。該共重合体において塩化ビニルは共重合体の少なくとも70モル%、好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%

以上を占め、残りが上記の共重合可能な単量体からなることが好ましい。

また、配合しうる可塑剤としては、ポリ塩化ビニル樹脂に通常使用されているものが同様に使用することができ、例えば、 $C_4 \sim C_{15}$ の二塩基酸と $C_2 \sim C_{20}$ の二価アルコールから導かれた液状ポリエステル系可塑剤を例示できる。このような液状ポリエステル系可塑剤の具体例として、例えばマレイン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバシン酸などの如き $C_4 \sim C_{15}$ の二塩基酸の中から選ばれる1～3種類の二塩基酸と、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタジオール、1,5-ペンタジオールなどの如き $C_2 \sim C_{20}$ の二価アルコールの中から選ばれる1～5種類の二価アルコールと、例えば酢酸、ヤシ油脂肪酸、*n*-オクチルアルコール、*n*-デシルアルコールから適宜選ばれるチェーンストッパーとを反応させて得られる液状ポリエステル可塑剤を挙げることができる。このような液状ポリエステル可塑剤は一種のみならず二種もしくはそれ以上複数種併用することができる。

他の塩化ビニル樹脂用可塑剤の例としてはフタル酸誘導体、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-*n*-オクチル・フタレート、高級アルコール・フタレート、ジイソオクチル・フタレート、ジイソブチル・フタレート、ジペンチルフタレート、ジイソデシル・フタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジ(ヘブチルノニルウンデシル)フタレート、ベンジルフタレート、ブチルベンジル・フタレート、ジノニル・フタレート、ジ・ノルマル・アルキル・フタレート、

ジ- n /イソアルキルフタレート等；イソフタル酸誘導体、例えばジメ
チル・イソフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）-イソフタレート、
ジイソオクチルイソフタレート等；テトラヒドロフタル酸誘導体、例え
ばジ-（2-エチルヘキシル）テトラヒドロフタレート、ジ- n -オク
チルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレート、
C₇~C₁₀アルキルテトラヒドロフタレート等；アジピン酸誘導体、例
えばジ- n -ブチルアジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペー
ト、ジイソデシルアジペート、ベンジルオクチルアジペート、ジ-（ブ
トキシ・エトキシエチル）アジペート；アゼライン酸誘導体、例えばジ
-（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジイソオクチル・アゼレート、
ジ-2-エチルヘキシル-4-チオアゼレート；セバシン酸誘導体、例
えばジ- n -ブチル・セバケート、ジ-（2-エチルヘキシル）セバケ
ート等；マレイン酸誘導体、例えばジ- n -ブチル・マレート、ジメチ
ル・マレート、ジエチルマレート等；フマル酸誘導体、例えばジ- n -
ブチル・フマレート、ジ-（2-エチルヘキシル）フマレート等；トリ
メリット酸誘導体、例えばトリ-（2-エチルヘキシル）トリメリテ
ート、トリ- n -オクチル・トリメリテート、トリイソデシル・トリメリ
テート等；くえん酸誘導体、例えばトリエチル・シトレート、トリ- n -
ブチルシトレート、アセチル・トリエチルシトレート等；イタコン酸
誘導体、例えばモノメチル・イタコネート、モノブチルイタコネート、
ジメチルイタコネート等；オレイン酸誘導体、例えばブチル・オレート、
テトラヒドロフリフリルオレート、グリセリルモノオレート等；リシノ
ール酸誘導体、例えばメチル・アセチルリシノレート、ブチルアセチル
リシノレート、グリセリル・モノリシノレート等；ステアリン酸誘導体、

例えば n -ブチル・ステアレート、グリセリルモノステアレート、ジェチレングリコール・ジステアレート等；その他、ジェチレングリコール・モノラウレート、ペンゼンスルホン・ブチルアミド、トリメチルホスフエート、トリブトキシエチルホスフエート、テトラ-2-エチルヘキシルピロメリテート、ジェチレングリコールジベンゾエート、グリセロール・モノアセテート塩素化パラフィン、オキシラン酸素含有量2~9%分子量1000以下のエポキシ誘導体等が挙げられ、これらは一般にポリ塩化ビニル系樹脂の全重量を基準にして1~100重量%、好ましくは1.5~70重量%、より好ましくは2~50重量%の範囲内で使用
10 することができる。

さらに、改質用樹脂としては、例えばエチレン/ビニルエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられ、これらは一般にポリ塩化ビニル系樹脂の全重量を基準にして0.1~70重量%、好ましくは0.5~60重量%、さらに好ましくは1~
15 50重量%の範囲内で使用することができる。

ポリ塩化ビニル系樹脂にはさらに必要に応じて、ポリ塩化ビニル樹脂に通常使用されるそれ自体既知の任意の添加剤、例えばカルシウム亜鉛系安定剤（勝田化工（株）製、CZ-19J）、錫系安定剤（勝田化工（株）製、181FSJ）、バリウム亜鉛系安定剤（勝田化工（株）製、BZ51J）、ステアリン酸鉛安定剤（耕正（株）製、Pb-St）の如き安定化剤；例えば、モノフェノール系酸化防止剤（吉富製薬（株）製、ヨシノックスBHT）、アミン系酸化防止剤（吉富製薬（株）製、ヨシノックスEQ）、ポリフェノール系抗酸化剤（チバガイギ製、イルガノックス1010）の如き抗酸化剤；例えば、炭化水素系滑剤（アラ
20

イドケミカル製、Ac-6A) 脂肪酸系滑剤(川研フラインケミカル製、F-3) 脂肪酸エステル系滑剤(ヘキストジャパン製、ヘキストwaxop) 脂肪アルコール系滑剤(花王石鹼製、アルコール86)の如き滑剤; 例えばフタル酸系可塑剤(三建化工(株)製、DOP); 例えばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チバガイギ製、チヌビンPチヌビン326、327)、ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤(アメリカンサイアナミッド製、サイアソープUV-9)の如き紫外線吸収剤などの添加剤を通常用いられている量で配合することができる。

しかして、本発明において好適に使用しうるポリ塩化ビニル系樹脂としては、特開昭60-195146号公報に開示されている下記の組成:

- (A) 20重量%以下の共重合成を含有していてもよいポリ塩化ビニル100重量部に対して、
 - (B) 数平均分子量(\bar{M}_n)が1500以上の液状ポリエステル系可塑剤1~20重量部と他のポリ塩化ビニル樹脂用の可塑剤0~10重量部、及び
 - (C) エチレン/ビニルエステル共重合体5~20重量部
- から成る降伏応力が1~6 kg/cm²の範囲内にある半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物; 並びに特公昭63-24619号公報(=米国特許第4670490号明細書)に開示されている下記の組成:

- (A) 20重量%以下の共重合成成分を含有していてもよいポリ塩化ビニル100重量部に対して、
- (B) 数平均分子量(\bar{M}_n)が1500以上の液状ポリエステル系可塑剤10~80重量部と他の塩化ビニル樹脂用の可塑剤0~10

重量部、及び

(C) 数平均分子量 (\bar{M}_n) が 1 5 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲内にあり且
つ 2 3 °C で固体の低分子量 (メタ) アクリル系樹脂、上記 (B)
の可塑剤の合計量に基いて 0 . 2 ~ 2 0 0 重量%

5 から成る降伏応力が 1 ~ 5 kg/cm² の範囲内にある半硬質ポリ塩化ビニル
樹脂組成物を挙げることができる。

本発明において使用しうる更に好適なポリ塩化ビニル系樹脂としては、
特開昭 6 0 - 1 9 5 1 4 7 号公報に開示されている下記の組成：

(A) 約 2 0 重量% 以下の共重合成分を含有していてもよいポリ塩化
10 ビニル 1 0 0 重量部に対して、

(B) 数平均分子量 (\bar{M}_n) が 1 5 0 0 以上の液状ポリエステル系可
塑剤 1 ~ 2 0 重量部と他の塩化ビニル樹脂用の可塑剤 0 ~ 1 0 重
量部、及び

(C) エチレン／飽和カルボン酸ビニルエステル／一酸化炭素系共重
15 合体、上記 (B) の可塑剤の合計量に基いて 4 5 ~ 3 5 0 重量%
から成る降伏応力が 1 ~ 6 kg/cm²、好ましくは 1 ~ 5 kg/cm²、より好
ましくは 1 . 2 ~ 4 . 5 kg/cm² の範囲内にある半硬質ポリ塩化ビニル樹
脂組成物を挙げることができる。

以下、この好適な半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物についてさらに詳
20 しく説明する。

上記の半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物に用いるポリ塩化ビニル (A)
には、とくべつな制約はなく、成形用として従来から使用されているポ
リ塩化ビニル樹脂を使用することができる。例えば、重合度約 6 0 0 ~
約 3 0 0 0、好ましくは約 7 0 0 ~ 約 2 0 0 0、より好ましくは約 8 0

0～約1800、とくに好ましくは約1200～約1600程度の重合度のポリ塩化ビニルを例示することができる。

さらに、上記のポリ塩化ビニル(A)は、塩化ビニルの単独重合体のほか、約20重量%まで、好ましくは約10重量%まで、特に好ましくは約6重量%までの共重合成分を含有する共重合体であることもできる。

このような共重合成分の例としてはビニル単量体、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどの如きオレフィン系単量体；たとえばブタジエン、クロルブタジエン、ペンタジエンなどの如きジエンとビニルアセチレン誘導体；たとえばフッ化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどの如きハロゲン化ビニル単量体；たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、エチレングリコールジメタクリレートなどの如き(メタ)アクリル酸エステル単量体；たとえば酢酸ビニル、クロル酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどの如きビニルエステル単量体；たとえばメチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アリルビニルエーテルなどの如きビニルエーテル単量体；スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルスチレン、クロルスチレン、ビニルフェノールなどの如きスチレン誘導体等を例示することができる。

上記の如きポリ塩化ビニルは、それ自体既知の方法で製造でき、或いは市販のものを入手して使用することもできる。例えば、ゼオン121、ゼオン131、ゼオン25、ゼオン135J〔塩化ビニル樹脂、日本ゼオン株式会社製品〕、ビニカP-440、ビニカP-400〔塩化ビニ

ル樹脂、三菱モンサント株式会社製品]、スミリットPX [塩化ビニル樹脂、住友化学社製品]などの市販塩化ビニル樹脂を例示することができる。

上記の半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物に用いる可塑剤(B)は、
5 数平均分子量(\bar{M}_n)が約1500以上好ましくは約1500~約6000、より好ましくは約1500~約4000、より好ましくは約2000~約4000のポリエステル系可塑剤5~70重量部、好ましくは10~60重量部、より好ましくは20~50重量部と、0~10重量部、好ましくは2~8重量部、より好ましくは3~7重量部の他の塩化
10 ビニル樹脂用可塑剤とから成る。なお、上記可塑剤の重量部は前記のポリ塩化ビニル100重量部に対するものである。

上記の液状ポリエステル系可塑剤としては、例えばマレイン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバシン酸などの如き $C_4 \sim C_{15}$ の二塩基酸の中から選ばれる1~3種類の二塩基酸と、例えばエチレング
15 リコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどの如き $C_2 \sim C_{20}$ の二価アルコールの中から選ばれる1~5種類の二価アルコールと、例えば酢酸、ヤシ油脂肪酸、 n -オク
20 チルアルコール、 n -デシルアルコールから適宜選ばれるチェーンストッパーとを反応させて得られる液状ポリエステル可塑剤を挙げることができる。なお、液状ポリエステル可塑剤なる表現における「液状」とは25℃における粘度がBH型回転粘度計で50万ボイズ以下の粘稠液体を意味し、ポリエステル系可塑剤の数平均分子量(\bar{M}_n)はGPC(Gel

Permeation Chromatography) 法で測定し、換算した値である。

そのようなポリエステル系可塑剤は市販品として入手することができ、例えば PN-150、PN-260、PN-446 (ポリエステル系可塑剤、アデカアーガス化学株式会社製品)、NS-3700 (ポリエステル系可塑剤、大日精化工業株式会社製品)、P-204N、P-29 (ポリエステル系可塑剤、大日本インキ化学工業株式会社製品)、G-25、G-40 (ポリエステル系可塑剤、ローム&ハース社製品)、SP-171、DIDA、SP-501、SP-115S (ポリエステル系可塑剤、三建化工株式会社製品)、Kodaflex NP-10 (ポリエステル系可塑剤、Eastman Chemical Products社製品)、Flexol P-2H (ポリエステル系可塑剤、Union Carbide Corp.社製品)、Edenol 1200 (ポリエステル系可塑剤、Henkel社製品)、Rheoplex 100、Rheoplex 110、Rheoplex 220 (ポリエステル系可塑剤、Ciba-Geigy社製品)等を例示することができる。このようなポリエステル系可塑剤は一種のみならず二種もしくはそれ以上複数種併用することができる。

上記組成物においては、更に、ポリ塩化ビニル100重量部に対して、約10重量部まで、好ましくは約5重量部までの少量の他の塩化ビニル樹脂用の可塑剤を併用することができる。このような他の塩化ビニル樹脂用可塑剤の例としては、以下の如き可塑剤を例示することができる。

フタル酸誘導体、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-n-オクチル・フタレート、高級アルコール・フタレート、ジイソオクチル・フタレート、ジイソブチル・フタレート、ジペンチルフタレート、ジイソデシル・フタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレ

ート、ジ（ヘブチルノニルウンデシル）フタレート、ベンジルフタレート、ブチルベンジル・フタレート、ジノニル・フタレート、ジ・ノルマル・アルキル・フタレート、ジ- n /イソアルキルフタレート等；イソフタル酸誘導体、例えばジメチル・イソフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）-イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレート等；テトラヒドロフタル酸誘導体、例えばジ（2-エチルヘキシル）テトラヒドロフタレート、ジ- n -オクチルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレート、 $C_7 \sim C_{10}$ アルキルテトラヒドロフタレート等；アジピン酸誘導体、例えばジ- n -ブチルアジペート、ジ（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソデシルアジペート、ベンジルオクチルアジペート、ジ（ブトキシ・エトキシエチル）アジペート；アゼライン酸誘導体、例えばジ（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジイソオクチル・アゼレート、ジ-2-エチルヘキシル-4-チオアゼレート；セバシン酸誘導体、例えばジ- n -ブチル・セバケート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート等；マレイン酸誘導体、例えばジ- n -ブチル・マレート、ジメチル・マレート、ジエチルマレート等；フマル酸誘導体、例えばジ- n -ブチル・フマレート、ジ（2-エチルヘキシル）フマレート等；トリメリット酸誘導体、例えばトリー（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリー- n -オクチル・トリメリテート、トリイソデシル・トリメリテート等；くえん酸誘導体、例えばトリエチル・シトレート、トリー- n -ブチルシトレート、アセチル・トリエチルシトレート等；イタコン酸誘導体、例えばモノメチル・イタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート等；オレイン酸誘導体、例えばブチル・オレート、テトラヒドロフリフリルオレート、グ

リセリルモノオレート等；リシノール酸誘導体、例えばメチル・アセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、グリセリル・モノリシノレート等；ステアリン酸誘導体、例えばn-ブチル・ステアレート、グリセリルモノステアレート、ジエチレングリコール・ジステアレート等；その他、ジエチレングリコール・モノラウレート、ベンゼンスルホン・ブチルアミド、トリメチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、テトラ-2-エチルヘキシルピロメリテート、ジエチレングリコールジベンゾエート、グリセロール・モノアセテート塩素化パラフィン、オキシラン酸素含有量2～9%分子量1000以下のエポキシ誘導体など。

前記の半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物においては、ポリ塩化ビニル(A)及び可塑剤(B)と共に、可塑剤(B)の合計量に基いて45～350重量%、好ましくは50～300重量%、さらに好ましくは55～250重量%のエチレン/飽和カルボン酸ビニルエステル/一酸化炭素系共重合体(C)を使用する。

上記の共重合体を構成する飽和カルボン酸ビニルエステルとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、パーサテイツク酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の飽和脂肪族モノカルボン酸のビニルエステルが挙げられ、中でも酢酸ビニルが好適である。

該共重合体におけるモノマーの比率は厳密に制限されるものではないが、一般に、エチレン1～20重量%、好ましくは2～10重量%、より好ましくは2～6重量%；飽和カルボン酸ビニルエステル1～20重量%、好ましくは2～10重量%、より好ましくは2～6重量%；一酸化炭素1～20重量%、好ましくは2～10重量%、より好ましくは2

～6重量%の範囲内にあることができる。

かかる共重合体はそれ自体既知のものであり、例えば特公昭55～50063号公報（＝米国特許第3,780,140号明細書）に記載の方法によつて調製することができ、一般に600～3000、好ましくは700～2000、より好ましくは800～1800の範囲内の数平均分子量を有することができる。市販品として例えばゼオン135J、ゼオン38J（日本ゼオン株式会社製）などが使用可能である。

さらに、前記の半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物には、必要に応じて

(D) 数平均分子量 (\bar{M}_n) が約1,500～約50,000、好ましくは約2,000～約40,000、より好ましくは約2,500～約30,000であり且つ23℃で固体の低分子量（メタ）アクリル系樹脂を、ポリ塩化ビニル（A）に基いて20重量%まで、好ましくは約5～約15重量%、より好ましくは約7～約12重量%の範囲内の量

を含有せしめることができる。かかる低分子量（メタ）アクリル系樹脂としては、（メタ）アクリル酸のC₁～C₁₈アルキルエステルの少なくとも1種を必要により他の共重合可能な単量体と共に重合させることにより容易に製造することができる。該（メタ）アクリル系樹脂は一般に30℃以上、好ましくは35℃以上のガラス転移温度（T_g）を有することが望ましい。

以上に述べた如きポリ塩化ビニル系樹脂を用いてフィルムを作製する方法としてはそれ自体既知の方法を用いることができ、例えば、支持フィルムをキャリアーとして、該樹脂成分を含有する溶液をキャスト法、コーター法の如き流延法フィルム形成手段等の方法により容易に所望の

厚さをもつフィルムをつくることができる。その際に利用する溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、ジメチルホルムアミド、アルコール等を例示することができる。

以上説明した製造方法によれば、上記支持フィルムが後述する各工程において金属調フィルム各層の固定用キャリアーとして機能すると同時に、表面樹脂層の保護層としても機能するため、上記外装用金属調フィルムを容易且つ確実に製造することができると共に、各工程において外的要因によつて表面に傷が付くことを有効に防止することができる。

尚、上記製造方法において、必要に応じて表面コート層等の他の層を形成する工程を付加することも可能である。

ポリウレタン系樹脂層 (b) :

前記のポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a) の一面に積層されるポリウレタン系樹脂としては、可視光の全光線透過率が少なくとも 30%、好ましくは 40% 以上、さらに好ましくは 50% 以上であり且つ 100% 伸長時の引張強度が $50 \sim 550 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $60 \sim 450 \text{ kg/cm}^2$ 、より一層好ましくは $70 \sim 350 \text{ kg/cm}^2$ の範囲内にあるものが使用され、かかる条件を満足するものであれば、その種類は厳密に制限されるものではなく広い範囲から選択することができる。

しかして、本発明において使用しうるポリウレタン樹脂の製造において使用しうるイソシアネート成分としては、ポリウレタンの製造において一般に使用されている、脂肪族系、脂環式系、芳香族系又はこれらの混合系のポリイソシアネート化合物を同様に使用することができ、具体的には、例えば 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニ

ルメタンジイソシアネート、ナフタリン1,5-ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の所謂芳香族多価イソシアネート；ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルブタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等がある。

また、以上のイソシアネートの二量体（ウレチジオン）、三量体（イソシアヌレート）、カルボジイミド変性体、アロハネート変性体、ビュレット変性体、ウレア変性体、ウレタン変性体等の変性体またはそのブロックイソシアネートが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いることができ又は2種以上併用することもできる。特に耐黄変性等に優れたペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビス

クロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が好適に使用される。

一方、ポリオール成分もまたポリウレタンの製造に際して従来から一般に使用されているモノマー状又はポリマー状のポリオールが同様に使用可能であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、
5 ブタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水添ビスフェノールA等のモノマージオール；ポリエステル
10 ポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ブタジエンポリオール、フェノールックポリオール、エポキシポリオール等のポリマーポリオールが挙げられ、該ポリマーポリオールの具体例としては、例えば開始剤として水、プロピレングリコール、エチレングリコール、水
15 酸化カリウムまたアルキレンオキサイドを用いて製造されるポリエーテルジオール、1,6ヘキサジオール、ホスゲン、エチレンカーボネートを用いて製造されるポリカーボネートジオール、アシピン酸とエチレングリコールを脱水縮合して製造されるポリエチレンアジペートを挙げることができる。また、かかる2官能性アルコールに加えて、例えば、
20 トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン等の多官能性アルコールを使用することもできる。さらに、エチレン性不飽和結合を有するポリオール、例えば、エチレン性飽和結合を有するポリカルボン酸、例えばマレイン酸、イタコン酸等をカルボン酸成分の一部として用いて合成されたポリエステル

ジオールを用いて、エチレン性不飽和結合を含有するポリウレタン樹脂をつくるようにしてもよい。

しかして、本発明において好適に使用しうるポリオール成分としては、
ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリ
5 オール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

以上述べたイソシアネート成分とポリオール成分からのポリウレタン樹脂の製造はそれ自体既知の方法で行なうことができ、例えば、重合槽
中でジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン等の混合溶剤中で混合
攪拌しながら加熱することにより重合させる方法を一般的に用いること
10 ができ、その温度、時間等の管理により目的とする該樹脂を得ることができる。

さらに、本発明においては、上記イソシアネート成分とポリオール成分とから予めイソシアネート末端プレポリマーを調製し、次いで該プレ
ポリマーを連鎖延長剤と反応させることによつてポリウレタン樹脂を製
15 造することも可能である。ここで使用しうる連鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,3-ブチレ
ングリコール、ヒドロキシノンジエチロールエーテル等多価アルコール；
エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピ
ペラジン、イソホロレンジアミン、シクロヘキシルメタンジアミン、3,
20 3-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジフェニルメタン
アミン、m-フェニレンジアミン等ジアミン；トリレンジイソシアネートの二量体、イソシアネートのウレア変性体、イソシアネートのウレア
変性体等イソシアネートの変性体；等を挙げることができる。ここで三
官能以上の多官能性化合物は架橋剤としての役割も果たす。

本発明において使用されるポリウレタン樹脂は、一般に重量平均分子
量が300～200,000、好ましくは1,000～150,000、
さらに好ましくは5,000～100,000の範囲内にあるものが好適
である。かくして、ポリウレタン樹脂の製造に際しては、必要に応じて、
5 メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；ジエチル
アミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等のモノアミン；モノエタ
ノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロ
パノールアミン等のアルカノールアミンを鎖伸長停止剤として用いて分
子量の調節を行なうことも可能である。

10 さらに、上記ポリウレタン樹脂は少なくとも1種のビニルモノマーを
グラフト重合させることにより変性されていてもよい。グラフト重合さ
せうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、
(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)ア
クリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘ
15 キシル、(メタ)アクリル酸ペプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、
及び(メタ)アクリル酸ノニル等の(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_{12}$ ア
ルキルエステル；メチロールアクリルアミド、ブチロールアクリルアミ
ド等の $N-C_1 \sim C_6$ アルキル(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリ
ル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等の
20 (メタ)アクリル酸の $C_2 \sim C_6$ ヒドロキシアルキルエステルまたはその
カプロラクトン変性物〔例えばダイセル化学工業(株)製「ブラクセル
FMシリーズ」〕；トリエチレングリコールアクリレート、ジエチレン
グリコールアクリレート、プロピレングリコールアクリレート、ヒドロ
キシポリアルキレンエーテルグリコールモノ(メタ)アクリレート等の

重合度が2～50の範囲内のポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；エチレンオキシサイドリン酸（メタ）アクリレート、プロピレンオキシサイドリン酸（メタ）アクリレート等のリン酸オキシアルギル（メタ）アクリレート；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、等を挙げることができ、これらビニルモノマーはそれぞれ単独で使用する事ができ、或いは2種以上併することもできる。

ポリウレタン樹脂に対するこれらビニルモノマーのグラフト重合は、それ自体既知の方法、例えば、触媒（アゾビスイソブチルニトリル等）の存在下でポリウレタン樹脂とクラフトさせたいモノマーを共存させ温度約80℃時間約2～3時間常圧加熱下で反応させることにより行なうことができ、ビニルモノマーのグラフト量は、ビニルモノマーの種類、得られる変性ウレタン樹脂に要求される特性等に応じて変えることができるが、一般には、グラフトすべきポリウレタン樹脂の重量に基いて100重量%まで、好ましくは70～20重量%、より好ましくは60～50重量%の範囲内が適当である。

本発明のポリウレタン樹脂層（b）を形成するために特に好適なポリウレタン樹脂は、例えばポリオール成分としてエチレン性不飽和結合を有するポリカルボン酸をカルボン酸成分の一部として用いて合成されたエチレン性不飽和結合含有ポリエステルジオールを用いて製造される、1分子中に平均して0.2～3個、好ましくは0.4～2.5個、より好ましくは0.5～2個のエチレン性不飽和結合を含有する重量平均分子

量が300～200,000、好ましくは1,000～150,000、
より好ましくは5,000～100,000の範囲内にあるポリウレタン
樹脂に、水酸基含有ビニルモノマーを含有するビニルモノマー混合物を
グラフト重合させることによつて得られる架橋性グラフトポリウレタン
5 樹脂に、アミノ樹脂系架橋剤を配合したものが挙げられる。

上記水酸基含有ビニルモノマーとしては、前述した(メタ)アクリル
酸のC₂～C₈ヒドロキシアルキルエステルまたはそのカプロラクトン変
性物や重合度が2～50の範囲内にあるポリアルキレングリコールモノ
(メタ)アクリレート等が包含され、これらは一般にビニルモノマー混
10 合物の全量を基準にして90～10モル%、好ましくは80～20モル
%、さらに好ましくは70～30モル%の範囲内で存在することができ
る。

また、該ビニルモノマー混合物は前述したエチレン性不飽和カルボン
酸如きカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを、ビニルモノマ
15 -混合物の全量を基準にして一般に50～5モル%、好ましくは40～
8モル%、さらに好ましくは30～10モル%の範囲内で含有している
ことが、架橋剤との相溶性を向上させ、均質なクリアフィルムを形成
させる等の観点から好適である。

該ビニルモノマー混合物の残りは、ポリウレタン樹脂にグラフトすべ
20 きビニルモノマーとして前述した他のビニルモノマーの少なくとも1種
であることができる。

これらビニルモノマー混合物はグラフトすべきポリウレタン樹脂10
0重量部に対して、一般に150～重量部以下、好ましくは100～1
重量部、さらに好ましくは70～2重量部の範囲内で使用するのが好都

合である。

ポリウレタン樹脂に対する上記のビニルモノマー混合物のグラフト化反応は、それ自体既知のグラフト重合法に従い、例えば、ポリウレタン樹脂とビニルモノマー混合物を、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾ
5 イルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に、適宜不活性溶媒中で重合反応させることにより行なうことができる。

一方、かようにして製造される架橋性グラフトポリウレタン樹脂に配合しうるアミノ樹脂系架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、ベンゾ
10 グアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂をメチロール化、メトキシ化、ブトキシ化等の処理に付すことにより得られるアミノ樹脂誘導体が挙げられる。

これらアミノ樹脂系架橋剤の配合量は、形成されるポリウレタン樹脂層に望まれる物性（例えば耐水性、強靱性等）に応じて変えることができるが、通常、架橋性グラフトポリウレタン樹脂100重量部に対して、
15 5～60重量部、好ましくは7～50重量部、より好ましくは10～40重量部の範囲内で用いるのが好都合である。

以上述べたポリウレタン樹脂には、粘度を調整するための希釈溶剤（例：ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、テトロヒドロフラン、
20 塩化メチレン、アルコール類等）、レベリング剤（例：ジメチルポリシロキサン、フッ素系オリゴマー、アクリルオリゴマー等）、チキソトロピー付与剤（例えば高重合度ポリカルボン酸及びその塩類微粒子二酸化ケイ素、微粒子炭酸カルシウム、微粒子有機ベントナイト等）等の塗料技術分野で通常用いられている添加剤を配合することができ、また、

必要に応じて硬化用触媒、着色剤（染料、一般顔料、パール顔料、金属フレーク等）、紫外線吸収剤、抗酸化剤等を含ませてもよい。

さらに、ポリウレタン樹脂には、隣設する層と密着力向上、力学的特性改良、耐薬品性改良等の目的で、相溶性のある他の樹脂、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、アルキド樹脂、スチレン系樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AXS樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、EVA樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース誘導体、石油樹脂等を、ポリウレタン樹脂100重量部に対して200重量部以下、好ましくは150重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下の量で配合することもできる。

以上に述べたポリウレタン系樹脂は、前述したポリ塩化ビニル系樹脂フィルム（a）の一面に適用してポリウレタン系樹脂フィルム層（b）を形成することができる。

ポリウレタン系樹脂をポリ塩化ビニル系樹脂フィルム（a）に適用する方法としては、例えば、上記のポリウレタン系樹脂の適当な粘度の溶液を調製し、その溶液をスプレー塗装、カーテンフロー塗装、ロールコーター塗装、ドクターナイフ塗装、浸漬塗装、流し塗り、刷毛塗り等の通常用いられている塗装方法に従って被覆する方法が挙げられる。

ポリウレタン系樹脂層の厚さは厳密に制限されるものではないが、あまりにも薄いとその上に被着される金属層の保護、接合性、耐候性等が不十分となり、反対にあまり厚くなると不経済であるのみならず、得ら

れる積層樹脂フィルム（a）の柔軟性も低下するので、ポリウレタン系樹脂層（b）の厚さは一般に0.5～50ミクロン、好ましくは1～30ミクロン、さらに好ましくは2～20ミクロンの範囲内が適当である。

ポリウレタン系樹脂として、特に前記の架橋性グラフトウレタン樹脂にアミノ樹脂系架橋剤を配合したものを使用した場合等においては、該ポリウレタン系樹脂をポリ塩化ビニル系樹脂フィルム（a）に適用した後に加熱することにより架橋することができる。この加熱架橋は次のべる金属層の被着時に行なうことができ、或いは予め行なつてもよい。その際の加熱架橋は一般に約100～約200℃の温度において約0.5～約30時間加熱することにより行なうことができる。

以上の如くして形成されるポリウレタン系樹脂層（b）は、前述したとおり、可視光の全光線透過率が少なくとも30%、好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上であり、且つ100%伸長時の引張強度が50～550 kg/cm²、好ましくは60～450 kg/cm²、さらに好ましくは70～350 kg/cm²の範囲内となるように選ばれる。

さらに、該ポリウレタン系樹脂層（b）は、一般にガラス転移温度（T_g）が-60℃以上好ましくは-50℃以上、さらに好ましくは-40℃以上の範囲内にあることが望ましく、また表面強力は隣設される層との密着力向上のため30 dyne/cm以上、好ましくは33 dyne/cm以上、更に好ましくは35 dyne/cm以上あることが望ましい。さらに耐熱性、耐溶剤性を保有するためにも柔軟性を保ちながら3次元に架橋された分子構造をもつことが好ましい。

金属層（c）：

前記のポリウレタン系樹脂層（b）の表面には、本発明の積層樹脂フ

イルムに金属調外観を付与するために、金属層(c)が被着せしめられる。該金属層(c)の厚さは50~2000Å、好ましくは100~1000Å、さらに好ましくは300~600Åの範囲内とすることができる。

5 かかる厚さの金属層をポリウレタン系樹脂層(b)上に被着する方法としては、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムにポリウレタン系樹脂を塗布し乾燥前にポリエステルフィルムに金属を蒸着した蒸着フィルム(蒸着層とポリエステルフィルムは簡単に剝離する)を金属蒸着面がポリウレタン系樹脂と接するように積層してポリエステルフィルムのみを剝離し、
10 たり、ポリエステルフィルムに金属を蒸着した蒸着フィルムの金属蒸着面にポリウレタン系樹脂溶液を塗布乾燥し、更にその上にポリ塩化ビニル系樹脂液を塗布乾燥した後ポリエステルフィルムを剝離する転写法や原料気体をプラズマ状態にして化学的に非常に活性である励起分子原子イオンラジカルを作り出し化学反応を促進させて基板上に薄膜を作成する
15 プラズマ法を用いることもできるが、一般には、金属蒸着法及びスパッタリング法が好適である。

金属蒸着又はスパッタリングによるポリウレタン系樹脂層(b)上への金属層の被着はそれ自体既知の方法で行なうことができ、例えば真空蒸着(ジークフリートシラ、ウルリツヒ、ハイジツヒ著、日本真空技術
20 株式会社訳等の文献に記載の方法により行なうことができる。

金属層(c)を形成する金属の種類には特に制約はなく積層樹脂フィルムの用途等に応じて広い範囲から選ぶことができ、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、クロム、マグネシウム、亜鉛等或いはこれら金属の2種以上からなる合金等を例示することができる。中でも、

作業性、形成の容易さ、耐久性等の観点から、アルミニウム、クロム、ニッケル等が好適であり、耐腐食性の点ではクロムが特に好適である。

アクリル系樹脂層 (d) :

本発明の積層樹脂フィルムは、以上に述べたポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a) とポリウレタン系樹脂層 (b) と金属層 (c) とから成ることができるが、さらに、追加の層として、金属層 (c) 上にアクリル系樹脂層 (d) を設けることができ、これにより裏面 (ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム (a) 及びポリウレタン系樹脂 (b) 側でない面) からの水分の侵入による金属層の腐食を防ぎかつ金属層のポリウレタン系樹脂層 (b) への移行劣化を金属層と密着固定させることにより防ぎ耐候性等の諸物性が向上することが可能となる。

このような目的に使用しうるアクリル系樹脂としては、重合体全体の少なくとも 50 重量%、好ましくは 55 ~ 98 重量%、さらに好ましくは 60 ~ 95 重量%の (メタ) アクリル系モノマー単位からなる重合体が包含される。

かかるアクリル系樹脂の製造に使用される (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸ヘプチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸グリシジル、及びエチレングリコールジメタクリレート等の (メタ) アクリル酸エステルのモノマー、酢酸ビニ

ル及びプロピオン酸ビニル等のビニルエステルのモノマー等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使うことができ、或いは2種以上併用してもよい。

さらに、これらアクリル系モノマーは、他の共重合体可能なビニルモノマーの少なくとも1種と共重合させることができ、そのようなビニルモノマーとしては例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸等のカルボキシル基を有するビニルモノマー、及び(メタ)アクリル酸のヒドロキシメチルエステル、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル、ヒドロキシペンチルエステル及びヒドロキシヘキシルエステル等の水酸基を有するビニルモノマー等が挙げられ、更にエポキシ基及びアミノ基を有するビニルモノマーも挙げられる。

上記以外の成分としてはポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル-エチレン共重合体などを利用できる。

金属(c)上に適用されるアクリル系樹脂は、一般に適度な柔軟性及び強度が必要であり、重量平均分子量で1万~100万、好ましくは5万~50万のものが望ましい。また同様の理由からT_gは-50℃~70℃、好ましくは-30℃~50℃、より好ましくは-10℃~30℃が望ましい。

かかるアクリル系樹脂の金属層(c)上への適用は、例えば、アクリル系樹脂の適当な粘度の溶液ないし分散液を調製し、その溶液ないし分散液をスプレー塗装、カーテンフロー塗装、ロールコーター塗装、ドクターナイフ塗装、浸漬塗装、流し塗り、刷毛塗り等の方法で行なうこと

ができる。

その際、アクリル系樹脂は存在しうる水酸基などの官能基を利用して架橋してもよく、また、着色剤（染料、一般顔料、パール顔料、金属フ
レークなど）、紫外線吸収剤、安定剤、改質用樹脂等を適宜配合しても
よい。

上記の如くして形成されるアクリル系樹脂層（d）の厚さは厳密に制限されるものではないが、一般に0.5～100ミクロン、好ましくは0.7～30ミクロン、より好ましくは1～15ミクロンの範囲内が適当である。

また、本発明においては、以上に述べたアクリル系樹脂層（d）に代
えて、ポリウレタン系樹脂層（b）として前述したポリウレタン系樹脂、
等の樹脂から層を金属層（c）上に設けてもよい。

用途：

本発明により提供される積層樹脂フィフムは、前述したように、マー
キングフィルムとして、適当な基体上に貼着することによつて、該基体
に金属調の美麗な装飾を装すために使用することができる。

そのために、本発明の積層樹脂フィフムの金属層（c）表面又はアクリル系樹脂層（d）表面には、感圧型の接着剤ないし粘着剤の層を適用
することができ、さらにまた、該層には剝離紙を貼着することにより該
層を使用時までの汚染等から保護することができる。

適用しうる接着剤ないし粘着剤としては、特に制限はなく、貼着すべき基体の種類等に応じて適宜選択することができるが、一般には耐水性に優れたものが好ましく、例えば、ゴム系接着剤、アクリル系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、ウレタン系接着剤、シリコン系接着剤、その他の

接着剤類及びそれらの適当な混合系接着剤が挙げられる。

上記ゴム系接着剤としては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンブロック共重合体、スチレンイソプレンブロック共重合体、ブチルゴム、ポリイソブチレン、シリコンゴム、ポリビニルイソブチルエーテル、クロロプレンゴム、ニトリルゴムなどからなるもの及びそれらの混合物もしくはそれらの少なくとも一種を主成分としてなるものが例示できる。また分子間に若干の架橋構造を有するものも好ましく利用できる。

アクリル系接着剤、酢酸ビニル系接着剤としては、例えば不飽和カルボン酸エステル系共重合体を主成分とする溶剤タイプの接着剤により形成された接着剤層で、特に不飽和カルボン酸エステルモノマー 99.9 ~ 85 重量部と架橋性官能基を有するビニルモノマー 0.1 ~ 15 重量部とから誘導されたガラス転位温度 (T_g) が -20°C 以下の共重合体 100 重量部、溶剤 70 ~ 400 重量部及び上記架橋性官能基と架橋し得る架橋剤 0.01 ~ 20 重量部からなる溶剤タイプ接着剤より形成された接着剤層が好ましい。

上記接着剤を構成する上記共重合体を得るための不飽和カルボン酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル及び(メタ)アクリル酸オクチル等の(メタ)アクリル酸エステルのモノマー、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等のビニルエステルのモノマー等が挙げられる。

また、上記共重合体を得るための架橋性官能基を有するビニルモノマ

ーとしては、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸等のカルボキシル基を有するビニルモノマー、及びアクリル酸のヒドロキシメチルエステル、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル、ヒドロキシペンチルエステル及びヒドロキシヘキシルエステル、並びにメタクリル酸のヒドロキシメチルエステル、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシブチルエチル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシペンチルエステル及びヒドロキシヘキシルエステル等の水酸基を有するビニルモノマー等が挙げられ、更にエポキシ基及びアミノ基を有するビニルモノマーも挙げられる。

また、溶剤としては、酢酸エチル、トルエン、アセトン、イソプロピルアルコール等が好ましい。

また、架橋剤としては、有機多価イソシアネート化合物を挙げることができ、その具体例としては、P-フェニルレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリイソシアネート、ナフタリン1,5-ジイソシアネート等の所謂芳香族多価イソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等がある。

尚、前記共重合体のガラス転移温度 T_g は、下記の測定方法により決定された値である。

セルに樹脂溶液試料約10mg秤取し、100℃で2時間乾燥したものを測定試料とする。島津製作所製DT-30型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)を用い、-80℃から昇温速度20℃

／minで測定決定する。キャリアー・ガスとしては窒素ガスを20 cc／minの流量で使用して測定を行う。

又、上記ウレタン系接着剤の例としては、トリフェニルメタン- p , p' , p'' -トリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジ
5 フェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トルエンジイソシアネートなどのイソシアネートと活性水素原子を持つ化合物、例えば、活性水素原子を持つポリエステル、ポリエーテルグリコール、ポリアクリレート、ポリアミドなどとの反応により生成される高分子化合物からなるもの、及びそれらの混合物もしくはそれらの少なくとも一種を主成分とし
10 てなるものが例示できる。

更にシリコン系接着剤としては、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、オルガノポリシロキサンを主成分とする直鎖もしくはグラフト化された化合物等を例示することができる。

これらは例えば、表面にポリエチレンをラミネートした上質紙のポリエチレン層の表面を更にシリコーン処理した剝離紙、シリコーン処理したポリプロピレンフィルム又はシリコーン処理したポリエチレンフィルム等の上に上記接着剤層を形成し、更にその上に積層樹脂フィルムをラ
15 ミネートする等の方法で積層樹脂フィルムに適用することができる。

また、本発明の積層樹脂フィルムは熱ラミネート法により基体表面に
20 貼着することができ、例えば、

i) アクリル樹脂層(d)がある場合

該アクリル樹脂層(d)軟化温度において、被着体に加圧力1～50 kg/cm²でゴムロール等により圧着させる。特に被着体がアルミニウムである場合その表面が、了め酸化膜で化成処理されると密着強

度が向上し好ましい。

ii) アクリル樹脂層がない場合

被着体として熱により軟化する樹脂基材、またそのような樹脂で表面コートされた金属基材が用いられ、その樹脂の軟化温度において積層フィルムは加圧力 $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ でゴムロール等により圧着される。

本発明の積層樹脂フィルムは、その表面層（ポリ塩化ビニル樹脂層）上に任意に印刷することが可能であり、様々なデザインを提供することが出来る。更に、耐候性に優れたインキ（例えば日本カーバイド工業製ハイエスSPインク、ハイエスFPインク等）を用いれば、屋外使用が可能であり、かつ柔軟性のある従来得られなかつた金属様フィルムを提供できる。

図面の簡単な説明

第1図は実施例1～5の金属様外観を有する積層樹脂フィルムの概略部分断面図であり、第2図は実施例6～7の積層樹脂フィルムの概略部分断面図である。

実施例

次に実施例を掲げて本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例をはじめ本明細書及び請求の範囲に記載の理化学的特性は以下に述べる方法で測定したものである。

① 引張試験（5%伸張時の引張強度測定）

JIS-K-6734に従い、試料フィルムを所定形状に裁断して引張試験用サンプルを作成し、このサンプルについて、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の環境下、引張速度 200 mm/min. 、引張間隔 10

0 mm、チャートスピード 500 mm/min. の条件で引張試験機（株式会社 東洋精機製作所製）により引張り試験を行つた。その時のチャートから伸び 5 % の時の強度を読みとり、5 % 伸張時の引張強度とした。

② 引張試験（100 % 伸長時の引張強度測定）

5 ポリウレタン樹脂層の樹脂を、ガラス板上で製膜し、乾燥器 120 °C
× 1 Hr で乾燥し、フィルム 10 μ 厚みのものを試料とする J I S - K
- 6 7 3 4 に従い、試料フィルムを所定形状に裁断して引張試験用サン
プルを作成し、このサンプルについて温度 23 \pm 2 °C、相対湿度 50 \pm
5 % の環境下、引張速度 200 mm/min、引張間隔 100 mm、チャート
10 スピード 100 mm/min の条件で引張試験機（株式会社 東洋精機製作
所製）により引張り試験を行なつた。その時のチャートから伸び 100
% の時の強度を読みとる。

③ 全光線透過率

直読ヘイズメータ（株式会社 東洋精機製作所製）を用い、J I S -
15 K - 6 7 1 4 の光線透過率の測定に準拠して全光線透過率を測定した。

④ ポリウレタン樹脂層の耐熱性

引張試験②と同様の試料を作成し、該試料をアルキッドメラミン塗装
白板（日本テストパネル（株）製；以下単に白板という）の上に載せて、
以下の様に測定した。

20 測定機として Macbeth Speccrometer Color-Eye MS-2020
（Kollomorgen Corporation 製）を用い、測色を行い、標準光源 C につ
いて C I E 1976 (L^* a^* b^*) による dE 値を標準サンプルと
熱処理サンプル（150 °C で 20 分処理したもの）とから求め、その数
値を下記内容の 5 段階により評価した。

- 5 : 3 未満
4 : 3 以上、5 未満
3 : 5 以上、7 未満
2 : 7 以上、9 未満
1 : 9 以上

⑤ 耐熱性

金属調フィルムを50mm×50mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板（日本テストパネル工業（株）製）の上に貼りつけた。次にこれを72時間室温に放置後、80℃±2℃に設定された循環式熱風乾燥機中に168時間静かに放置し、加熱処理を行つた。上記加熱処理終了後、パネルを取り出し、フィルムのクラックの状態を観察し、下記内容の5段階で評価した。

5 : フィルム表面にクラックがなく、且つ鏡面性がある

4 : フィルム表面に部分的にクラックがあるが、鏡面性は保たれている

3 : フィルム表面に部分的にクラックがあり、鏡面性が部分的に失われている

2 : フィルム表面の全面にクラックがあり、鏡面性が部分的に失われている

1 : フィルム表面の全面にクラックがあり且つ鏡面性が失われている

⑥ 曲面貼着適性

金属調フィルムを直径180mmのステンレス製ボールの底の曲面を利用して貼り付け、直径何mmの円形の外装用金属調フィルムが皺を生じさ

せることなく貼着可能であるかにより評価した。評価方法は、皺が無い状態で貼ることができた最大直径値を曲面貼着適性値として、下記内容の5段階で評価した。

5 : 40 mm以上

5 4 : 30 mm以上 40 mm未満

3 : 20 mm以上 30 mm未満

2 : 10 mm以上 20 mm未満

1 : 10 mm未満

⑦ ポリ塩化ビニル樹脂フィルムに対するポリウレタン系樹脂層の密着性

10

金属蒸着する前の段階のフィルムに貼着剤層を形成し、それをアルミ板に貼り付けて80℃の温水に4時間浸漬し、その後温水中より取り出し、24時間室温に放置した後、表面樹脂層と（第一）中間層との間の密着力を一枚刃のかみそり刃でそれらの分離を試みるによりチェックし、下記内容の5段階で評価した。

15

5 : 表面樹脂層と（第一）中間層が完全に密着している

4 : 表面樹脂層と（第一）中間層が20%以下分離している

3 : 表面樹脂層と（第一）中間層が20%を越え50%以下分離している

20

2 : 表面樹脂層と（第一）中間層が50%を越え80%以下分離している

1 : 表面樹脂層と（第一）中間層が80%を越え分離している

⑧ 金属層の密着性

粘着剤層（又は接着剤層）又は第二中間層を被着形成する前の段階に

ある試験片の金属層側にセロハンテープを圧着し、該セロハンテープを勢いよく引き剥がした際の上記金属層の剝離状態を観察し、下記内容の5段階で評価した。

5 : 金属層が剥がれない

5 4 : 金属層が点状に剥がれる

3 : 金属層が20%以下剥がれる

2 : 金属層が20%を越え80%以下剥がれる

1 : 金属層が80%を越え剥がれる

⑨ 耐温水性(1)…金属層蒸着前のフィルムを40℃の温水に168時間浸漬し、そのときのフィルムの白化の程度により下記内容の5段階にて評価した。

5 : 異常なし

4 : フィルムの一部にごく薄い白化が生じている

3 : フィルムの全面にごく薄い白化が生じている

15 2 : フィルムの一部に白化が生じている

1 : フィルムの全面に白化が生じている

⑩ 耐温水性(2)…金属調フィルムを50mm×50mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板(日本テストパネル工業(株)製)の上に貼りつけた。次にこれを72時間室温に放置後、80℃の温水に4時間浸漬し、前記と同様の基準により評価した。

⑪ 耐溶剤性

(1) 耐ガソリン…金属調フィルムを50mm×50mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板(日本テ

ストパネル工業（株）製）の上に貼りつけた。次にこれを72時間室温に放置後、20℃のガソリンに30分間浸漬し、そのときのフィルムの外観により、下記内容の5段階で評価した。

5 : 異常なし

5 4 : フィルム全面の20%以下にクラックを生じている

3 : フィルム全面の50%以下にクラックを生じている

2 : フィルム全面の80%以下にクラックを生じている

1 : フィルムの全面にクラックが生じている

(2) 耐メタノール…金属調フィルムを50mm×50mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板（日本
10 テストパネル工業（株）製）の上に貼りつけた。次にこれを72時間室温に放置後、20℃のメタノールに10分間浸漬し、そのときのフィルムの外観により、下記内容の5段階にて評価した。

5 : 異常無し

15 4 : フィルムのエッジ部分の所々が鏡面性が失なわれている

3 : フィルムのエッジ部分のみ鏡面性が失なわれている

2 : フィルムのエッジ部を含め部分的に鏡面性が失なわれている

1 : フィルムの全面の鏡面性が失なわれている

⑫ 耐薬品性

20 (1) 耐酸性…金属調フィルムを50mm×50mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板（日本テストパネル工業（株）製）の上に貼りつけた。次にこれを72時間室温に放置後、200PPMの H_2SO_3 水溶液に常温で14日間浸漬し、そのときのフィルムの外観により、下記内容の5段階で評価した。

5 : 異常なし

4 : フィルムのエッジ部分の所々に金属の腐食が生じている

3 : フィルムのエッジ部分のみ金属の腐食が生じている

2 : フィルムのエッジ部分を含め部分的に金属の腐食が生じている

5 1 : フィルムの全面に金属の腐食が生じている

(2) 耐塩水性…金属調フィルムを50mm×50mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板（日本テストパネル工業（株）製）の上に貼りつけた。次にこれを72時間室温に放置後、3%NaCl水溶液に常温で1ヶ月間浸漬し、そのときのフィルム
10 の外観により、上記（1）耐酸性評価と同様の5段階で評価した。

⑬ 耐候性

耐候性(1)… フロリダ実暴試験

外装用金属調フィルムを35mm×60mmに裁断し、剝離紙をはがした後、スキージを用いてアルキッドメラミン塗装板（日本テストパネル工業（株）製）の上に貼りつけた。これを米国フロリダにおいて南向き4
15 5°の角度で上記パネルを取付けて6ヶ月および12ヶ月屋外暴露にかけその後の外観を目視にて下記内容の5段階で評価した。

5 : 異常なし

4 : フィルムのエッジ部分の所々で鏡面性が失われている

20 3 : フィルムのエッジ部分のみ鏡面性が失われている

2 : フィルムのエッジ部分を含め部分的に鏡面性が失われている

1 : フィルムの全面の鏡面性が失われている

耐候性(2)…外装用金属調フィルムをアルミ板（17×35mm）に貼りつけ、充分室温で放置した後、Q.U.V.（The Q-Panel Company）で

促進暴露試験を行つた。

この時の暴露条件は、ブラックパネル温度60℃にてUV光照射8時間、ブラックパネル温度50℃にて結露4時間を1サイクルとした。

評価は100時間経過時300時間経過時及び700時間経過時に、
5 標準試料片（表面樹脂層）と比較して上記耐候性(1)と同様の評価基準にて評価を行なつた。

耐候性(3)---暴露条件をブラックパネル温度70℃とした以外は、上記耐候性(2)の場合と略同様である。

実施例1

10 先ず、次の基本配合からなる樹脂組成物を用いてキャスト法により厚さ40μのフィルムを作成し、金属様外観を有する積層樹脂フィルムのポリ塩化ビニル系樹脂フィルムとした。

このフィルムは、5%伸張時の引張強度が1.5kg/cmで、全光線透過率が89%であつた。尚、後に示すように、上記フィルムは支持フィルムに被着された状態で後の工程が行われる。
15

基本配合

塩化ビニル樹脂	100
エチレン/ビニルエステル系樹脂	25
ポリエステル可塑剤	10

20 尚、上記塩化ビニル樹脂としては、ニカビニルSG-1100N（日本カーバイド工業(株)製）を、エチレン/ビニルエステル系樹脂としてはエルパロイをそれぞれ用い、また、ポリエステル可塑剤としてはプロピレングリコール、ブタンジオール及びヘキサジオールからなる混合二価アルコールとアジピン酸とから合成された数平均分子量（Mn）が

約 3000 のものを用いた。また、キャストリング法によるフィルムの作成は、具体的には次のようにして行つた。

混合樹脂成分の樹脂濃度が 20 重量%になるようにテトラヒドロフランを加え、密閉容器中 100℃、2 時間攪拌溶解して樹脂溶液組成物を
5 得た。

次いで上記樹脂溶液組成物を冷却し脱泡したのち、ポリエステルフィルム（支持フィルム）上にキャストを用いて流延し、140℃で 15 分間熱風乾燥を行ない、支持フィルムに被着された状態のポリ塩化ビニル系樹脂フィルムを作成した。

10 次に、下記ポリウレタン（ウレタン系樹脂）溶液を、スクリーン印刷機（商品名：ミノマツト 600 L・ミノグループ製）で、180 メツシュ・モノテロン製スクリーンを用い、上記ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムの片面にコーティングし、次いで、120℃±3℃に調整されたオープン中で 60 分間乾燥を行い、厚さ 10 μ の中間層を形成した。この
15 中間層の全光線透過率は 88%であつた。尚、上記ポリウレタン溶液としては、商品名：バーノック L 7-920（大日本インキ化学工業(株)製・不揮発分 25±1%、溶剤トルエン、セカンダリーブタノール、粘度 Z₁~Z₄）を用いた。

次に、上記ポリウレタン樹脂層の表面にアルミ蒸着を行つて金属層を
20 厚さ約 500 Å で形成した後、該金属の表面にアクリル系粘着剤（商品名：PE-121・日本カーバイド工業(株)製）100 重量部と架橋剤（商品名：コロネート L・日本ポリウレタン工業(株)製）1 重量部の混合溶液を塗布し、乾燥して厚さ約 35 μ の粘着剤層を形成し、更に該粘着剤層に塗布面にシリコンコートした剝離紙を貼り合わせた後、ポリ

エステルからなる前記支持フィルムを剥がすことにより金属様外観を有する積層樹脂フィルムを作成した。

こうして作成した上記フィルムは、その略を第1図の部分断面図で示すように、図中1で示したポリ塩化ビニル系樹脂フィルムにポリウレタン系樹脂層2a、金属層(d)、(金属層3)粘着剤層5及び剝離紙6を順次積層した構造からなるものである。

本実施例1の金属様外観を有する積層樹脂フィルムについて行つた前記各試験項目の評価結果を以下の実施例2～7の結果とともに下記表1に示した。

尚、比較のために表面樹脂層単独の場合（後に説明する比較例1）の結果をも併記した。

実施例2

本実施例2の金属様外観を有する積層樹脂フィルムは、ポリウレタン系樹脂層を下記ウレタン系樹脂で形成した以外は、構造、寸法及び製造方法等は前記実施例1の場合と略同様である。

本実施例2におけるウレタン系樹脂は、以下のポリウレタン樹脂をアクリルモノマーでグラフト化してなるグラフトポリマーである。即ち、前記参考例1で用いた、商品名：パーノックL7-920をベースウレタンとして使用し、それに少なくとも水酸基含有 α - β エチレン系モノマー及びカルボキシル基含有 α - β エチレン系モノマーを含む混合モノマーをグラフト化させた不変色アクリルグラフト化ウレタンラッカー・商品名：パーノックL8-971（大日本インキ化学工業(株)製・不揮発分25 \pm 1%、溶剤トルエン、DMF）である。そして、上記ウレタン系樹脂で形成した層の全光線透過率は88%であつた。

実施例 3

本実施例 3 の金属様外観を有する積層樹脂フィルムは、ポリウレタン系樹脂層を下記ウレタン系樹脂で形成した以外は、構造、寸法及び製造方法等は前記実施例 1 の場合と略同様である。

5 本実施例 3 におけるウレタン系樹脂は、ウレタン樹脂 100 重量部、及び架橋剤 25 重量部を基本配合とするものである。尚ここで、上記ウレタン樹脂としては本参考例 1 で使用した、商品名：バーノック L 7-920 を、また、架橋剤としては、ブチル化メラミン樹脂・商品名：スーパベツカミン J-820-60 (大日本インキ工業(株)製・不揮発分 60%、溶剤キシレン、n-ブタノール、粘度 Q~T) を用いた。そして、上記ウレタン系樹脂で形成した層の全光線透過率は 88% であった。

実施例 4

本実施例 4 の金属様外観を有する積層樹脂フィルムは、ポリウレタン樹脂層を下記ウレタン系樹脂で形成した以外は、構造、寸法及び製造方法等は前記実施例 1 の場合と略同様である。

本実施例 4 におけるウレタン系樹脂は、グラフト化ポリウレタン樹脂 100 重量部、及び架橋剤 25 重量部を基本配合とするものである。尚ここで、上記グラフト化ポリウレタンとしては、前記参考例 2 で使用した、商品名：バーノック L 8-971 を、また、架橋剤としては前記参考例 3 で使用したブチル化メラミン樹脂・商品名：スーパベツカミン J-820-60 を用いた。そして、上記ウレタン系樹脂で形成した層の全光線透過率は 88% であった。

実施例 5

本実施例 5 の金属様外観を有する積層樹脂フィルムは、ポリウレタン

系樹脂層を下記ウレタン系樹脂で形成した以外は構造、寸法及び製造方法等は前記実施例 4 の場合と略同様である。

本実施例 5 におけるウレタン系樹脂はまずポリエステルジオール（アジピン酸：無水マレイン酸：プロピレングリコール：エチレングリコール＝100：1：5.0：55）を合計100重量部に対しジメチルホルムアミド：メチルエチルケトン＝3：1の混合溶媒を250重量部混合して重合装置にて80℃、4時間攪拌し、重合して製造する）とヘキサメチレンジイソシアネートを5：2混合して重合装置にて80℃、6時間攪拌し、製造される。さらに、上記ポリウレタン樹脂100重量部に対し、ヒドロキシプロピルメタクリレート10重量部、アクリル酸5重量部、メチルアクリレート2重量部、アゾビスイソブチルニトリルを30重量部混合し、重合装置にて80℃、3時間、攪拌することにより得ることができる。そして上記ウレタン系樹脂で形成した層の全光線透過率は88%であつた。

15 実施例 6

本実施例 6 の金属様外観を有する積層樹脂フィルムは、前記実施例 4 の金属調フィルムに、更にアクリル系樹脂層（d）を金属層（c）の他面に被着形成し、該金属層（c）を裏打ちした構成からなるものである。その概略は、第 2 図の部分断面図に示すように、金属層（c）（金属層 3）の他面に上記アクリル系樹脂層（d）4 が被着形成されている以外は、第 1 図に示した外装用金属調フィルムと共通の構成からなるものであり、第 1 図のポリウレタン樹脂層 2 a は、第 2 図のポリウレタン樹脂層 2 に対応しているものである。

上記アクリル系樹脂層 4 は、前記実施例 4 の場合と同様にして金属層

3を形成した後、アクリル系樹脂を含有する下記ポリマー溶液を前記実施例1に示した層の場合と同様にスクリーン印刷機（商品名：ミノマツト600L・ミノグループ製）で、180メッシュ・モノテロン製スクリーンを用い、上記金属層の他面にコーティングした。次いで、65
5 ±3℃に調整されたオーブン中で60分間乾燥を行い、厚さ10μmの中間層を形成した。上記アクリル系樹脂層は、全光線透過率が88%であつた。

上記アクリル系樹脂層4を形成するポリマー溶液は、メチルメタクリレート58重量%、ブチルアクリレート30重量%及び2-ヒドロキシ
10 エチルメタアクリレート12重量%の各組成からなる樹脂成分を48%含有するキシレン溶液100重量部に対し、コロネートEH（日本ポリウレタン工業製）14重量部を加え、十分に攪拌し、混合して調製した。

尚、金属層3とアクリル系樹脂層4との密着性を前記「表面樹脂層に対するポリウレタン系樹脂層の密着性」の欄に記載したと同様の方法により評価したところ極めて良好であつた。
15

実施例7

本実施例7の金属様外観を有する積層樹脂フィルムはポリウレタン系樹脂層を前記実施例5で使用したウレタン系樹脂で形成した以外は構造、寸法及び製造方法等は前記実施例6の場合と全く同様である。

20 比較例1

ポリウレタン系樹脂層2aを形成せずに、金属層(d)（金属層3）をポリ塩化ビニル系樹脂フィルム1に直に被着形成した以外は全て前記実施例1と同様にして比較例1の金属様外観を有する積層樹脂フィルムを作成した。

表-1

実施例、比較例 の番号	実施 例	1	2	3	4	5	6	7	比較 例
試験項目	1	2	3	4	5	6	7	1	
5%伸長時の引張強度 (kg/cm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.8	1.8	1.5	
ポリウレタン系樹脂層の100% 伸長時の引張強度(kg/cm ²)	100	170	140	200	200	200	200	-	
ポリウレタン系樹脂層の 全光線透過率 (%)	88	88	88	88	88	88	88	-	
耐温水性 (1)	3	3	4	5	5	5	5	1	
耐温水性 (2)	3	2	4	5	5	5	5	1	
ポリ塩化ビニル樹脂フィルム に対するポリウレタン系 樹脂層の密着性	5	5	5	5	5	5	5	-	
金属層の密着性	3	5	3	5	5	5	5	1	
曲面貼着適性 (mm)	5	5	5	5	5	5	5	5	
耐熱性 (80℃×168hr)	5	3	4	5	5	5	5	1	
ポリウレタン系樹脂層の耐 熱性	4	4	5	5	5	5	5	-	
耐ガソリン性 (30分)	3	4	5	5	5	5	5	1	
耐メタノール性 (10分)	4	5	5	5	5	5	5	1	
耐酸性 (H ₂ SO ₄ 液)	3	5	5	5	5	5	5	1	
耐塩水性 (NaCl 液)	5	5	5	5	5	5	5	1	
耐候性 (1) フロリダ実暴試験	6ヶ月	3	3	4	5	5	5	1	
	12ヶ月	3	3	3	4	4	5	1	
耐候性 (2) Q U V	100 hr	4	4	5	5	5	5	1	
	300 hr	3	3	4	5	5	5	1	
	700 hr	3	3	3	4	4	5	1	
耐候性 (3) Q U V	100 hr	2	2	2	5	5	5	1	
	300 hr	2	2	2	3	3	5	1	
	700 hr	2	2	2	3	3	5	1	

上記表 1 より前記実施例 1 ～ 5 の各金属様外観を有する積層樹脂フィルムは比較例 1 の金属様外観を有する積層樹脂フィルムより各種性質に優れ、更に実施例 6 ～ 7 の金属様外観を有する積層樹脂フィルムは各種性質が更に優れていることが判る。

5 産業上の利用可能性

本発明の積層樹脂フィルムは各層間の密着性に優れており、金属層の腐食・劣化がなく、外装用として用いた場合にも十分な耐候性を有しており、しかも曲面貼着可能な柔軟性があり、且つ耐溶剤性、耐温水性、耐薬品性等にも優れており、自動車、電車、オートバイ等の車輛のマー
10 キングフィルム及び自動車等のモール、看板、屋外宣伝塔等のマーキングフィルム、ビル、家屋等の化粧用フィルム等の用途に対して有用である。

15

20

請求の範囲

1. (a) 全光線透過率が少なくとも30%であり且つ5%伸長時の引張強度が2 kg/cm以下であるポリ塩化ビニル系樹脂フィルムと、
(b) 該フィルムの一面に積層された、全光線透過率が少なくとも
5 30%であり且つ100%伸長時の引張強度が50~550 kg/cm²の範囲内にある薄いポリウレタン系樹脂層と、
(c) 該ポリウレタン系樹脂層上に被着形成された厚さが50~2000 Åの範囲内にある金属層
からなることを特徴とする金属様外観を有する積層樹脂フィルム。
- 10 2. ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム(a)が40%以上の全光線透過率を有する請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。
3. ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム(a)が1.9~0.2 kg/cmの範囲内の5%伸長時の引張強度を有する請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。
- 15 4. ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム(a)の厚さが20~200ミクロンの範囲内にある請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。
5. ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム(a)が半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物からなるフィルムである請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。
- 20 6. 半硬質ポリ塩化ビニル樹脂組成物が、
(A) 約20重量%以下の共重合成分を含有していてもよいポリ塩化ビニル100重量部に対して、
(B) 数平均分子量(\bar{M}_n)が1500以上の液状ポリエステル系可塑剤1~20重量部と他の塩化ビニル樹脂用の可塑剤0~1

0重量部、及び

(C) エチレン／飽和カルボン酸ビニルエステル／一酸化炭素系共
重合体上記(B)の可塑剤の合計量に基いて45～350重量
%

5 から成り且つ降伏応力が1～6 kg/cm²の範囲内にある半硬質ポリ塩化ビ
ニル樹脂組成物である請求の範囲第5項記載の積層樹脂フィルム。

7. ポリウレタン系樹脂層(b)が40%以上の全光線透過率を有する
請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。

8. ポリウレタン系樹脂層(b)が60～450 kg/cm²の範囲内の10
10 0%伸長時の引張強度を有する請求の範囲第1項記載の積層樹脂フイ
ルム。

9. ポリウレタン系樹脂層(b)の厚さが0.5～100ミクロンの範
囲内にある請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。

10. ポリウレタン系樹脂層(b)を形成するポリウレタン系樹脂が一
15 60℃以上のガラス転移温度(T_g)を有する請求の範囲第1項記載
の積層樹脂フィルム。

11. ポリウレタン系樹脂層(b)が、1分子中に平均して0.2～3
個のエチレン性不飽和結合を有する重量平均分子量が300～200,
000の範囲内にあるポリウレタン樹脂に、水酸基含有ビニルモノマ
ー及びカルボキシル基含有ビニルモノマーを含有するビニルモノマー
20 混合物をグラフト重合させることによつて得られる架橋性グラフトポ
リウレタン樹脂に、アミノ樹脂系架橋剤を配合し加熱架橋させたもの
から成る請求の範囲第1項記載の積層樹脂フィルム。

12. 金属層(c)が蒸着又はスパッタリングにより形成されたもので

ある請求の範囲第 1 項記載の積層樹脂フィルム。

13. 金属層 (c) 上にさらにアクリル系樹脂層 (d) を有する請求の
範囲第 1 項記載の積層樹脂フィルム。

14. アクリル系樹脂層 (d) の厚さが 0.5 ~ 100 ミクロンの範囲
5 内にある請求の範囲第 13 項記載の積層樹脂フィルム。

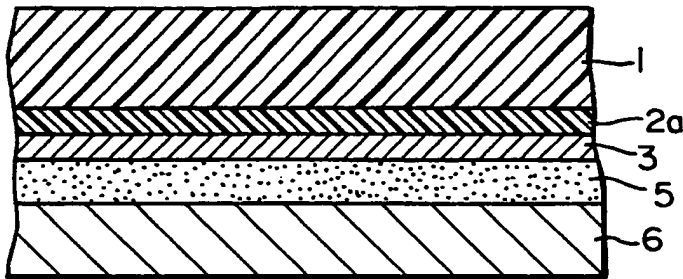
15. 請求の範囲第 1 項記載の積層樹脂フィルムのマーキングフィルム
としての使用。

10

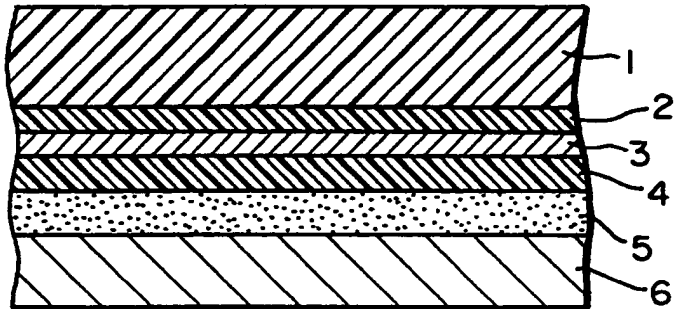
15

20

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00009

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ B32B15/08, B44C3/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	B32B15/08, B44C3/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho</div> <div>1926 - 1990 1971 - 1990</div> </div>		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, A, 63-110048 (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 14 May 1988 (14. 05. 88), Page 1, left column, lines 4 to 10, page 2, upper part, left column, line 3 to page 2, lower part, right column, line 3, Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 7, 9 12 - 15
A	JP, U, 62-55434 (Onoike Kogyo Kabushiki Kaisha), 6 April 1987 (06. 04. 87), Page 1, left column, lines 1 to 4 (Family: none)	1, 12, 13
A	JP, A, 59-157276 (Seiko Kasei Kabushiki Kaisha), 6 September 1984 (06. 09. 84), Page 1, left column, lines 4 to 12, page 3, upper part, right column, line 2 to page 3, lower part, right column, line 5 (Family: none)	11
<div style="display: flex;"> <div style="width: 50%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
March 27, 1990 (27. 03. 90)		April 9, 1990 (09. 04. 90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP90/00009

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ B32B15/08, B44C3/02		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	B32B15/08, B44C3/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-110048 (豊田合成株式会社), 14. 5月. 1988 (14. 05. 88), 第1頁左欄第4-10行, 第2頁上段左欄第3行- 同頁下段右欄第3行, 第1図 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 9, 12-15
A	JP, U, 62-55434 (尾池工業株式会社), 6. 4月. 1987 (06. 04. 87), 第1頁左欄第1-4行 (ファミリーなし)	1, 12, 13
A	JP, A, 59-157276 (セイコー化成株式会社), 6. 9月. 1984 (06. 09. 84), 第1頁左欄第4-12行, 第3頁上段右欄第2行- 同頁下段右欄第5行 (ファミリーなし)	11
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 27. 03. 90	国際調査報告の発送日 09.04.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 井 出 隆 一	4 F 7 3 1 0